

刺梨果汁の成分と貯蔵中の変化に関する研究 (第1報)

貯蔵中の遊離糖, ビタミンCおよび
ポリフェノールの変化について

李 樹強*・大宝 明

(生物資源利用化学講座)

平成元年11月11日受理

Studies on Chemical Components in Cherokee Rosa (*Rosa roxburghii*) Juice and their Changes during Storage Part I. Changes of Free Sugars, Vitamin C and Polyphenol Contents during Storage

Shu-Qiang LI and Akira OHTAKARA

(Laboratory of Food Technology)

Received November 11, 1989

Summary

Changes of pH, free sugars, vitamin C and polyphenol contents in pasteurized cherokee rosa juice and its concentrate during storage of 9 months at room temperature and at 6°C were studied.

Free sugars in cherokee rosa juice were mostly consisting of glucose, fructose and sucrose, and the amount of reducing sugars were greater than that of sucrose. Inversion of sucrose to glucose and fructose during storage was remarkably observed in pasteurized cherokee rosa juice than in its concentrate, and the extent of inversion was greater during storage at room temperature.

Cherokee rosa juice contained a large quantity of total vitamin C; about 1,400 mg/100 ml in pasteurized juice and about 7,400 mg/100 ml in pasteurized juice concentrate. Total and reduced vitamin C contents in both juices were remarkably decreased during storage at room temperature, but about 70 % of the original amount of total and reduced vitamin C in both juices was recovered after storage of 8 to 9 months at 6°C.

Key words: Cherokee rosa (*Rosa roxburghii*), glucose, fructose, sucrose, vitamin C, polyphenol

緒 言

刺梨 (*Rosa roxburghii* Tratt) はバラ科バラ属の野生の低木で, 中国の貴州省, 四川省, 雲南省などに分布している. 特に貴州省に広く分布し, 収穫量が最も多い. 刺梨は気候が温暖で, 雨量が多く, 湿度がやや高い地方でよく成長し, 貴州省では海拔1,000~1,600メートルが最適

* 客員研究員. 中国貴州工学院軽工業学部

生長地帯である¹⁾。

刺梨の果実は扁球状で、栗とほぼ同じ大きさで、表面には小さくやわらかいとげがある。果実の成熟期は7～9月で、昔から地元の人たちは果実をそのまま食用にしており、また果実から刺梨酒の製造も行われている。刺梨はビタミンC含量が平均2,000mg/100gもあり、中国では注目されている野生果実である。さらに、最近この果実はある種の生理活性成分を含んでおり、癌の抑制作用があることが報告され、健康食品としても注目されるようになった。

現在、刺梨は栽培され、果汁のほかに缶詰、砂糖漬、ジャム、粉末果汁などの製品が開発され、それらの製造は新しい産業として貴州省で発展してきた。それとともに刺梨についての食品化学的研究も行われるようになった。刺梨はビタミンC含量が高いが、タンニン含量も高く、多量の有機酸や糖類を含むので、果汁の加工および貯蔵中に褐変し、沈澱を生成し、果汁の品質に大きな影響をおよぼす。また、現在の工場生産の過程では香気成分の消失が著しく、加工品ではもとの果実の香りがほとんど失われた。

しかし、これまで刺梨果汁の製造および貯蔵中の成分の変化や褐変についての化学的研究はほとんど行われていない。そこで著者らは果汁の成分を分析し、濃縮および貯蔵中における成分の変化と沈澱の生成や褐変との関係を明らかにすることを目的として本研究に着手した。しかし、残念ながら新鮮な果汁が入手できず、また果汁もすでに褐変していたが、今回は入手できた試料について、遊離糖、ビタミンCおよびポリフェノールの含量を測定し、貯蔵中のこれらの成分の変化を追跡し、刺梨果汁の特性について考察した。

試料および実験方法

1. 試料および貯蔵条件

供試刺梨果汁は中国貴州省貴陽市の龍泉食品工場で生産されたものである。試料はプラスチック製の容器に密封し、航空便で送付された。試料は原果汁と濃縮果汁であり、後者は原果汁を約7倍に濃縮したものである。いずれも1987年7～9月の製品である。

供試果汁は100mlのポリプロピレン製細口瓶に分注し、80℃で15分間殺菌した後、室温および低温（6℃）で貯蔵した。なお実験開始日（1988年5月20日）を貯蔵0日とした。

2. 実験方法

1) pH

pHメーター（東亜電波工業 HM-20E）を用いて測定した。

2) 遊離糖

遊離糖のうち、グルコース、フラクトースおよびシュクロースを高速液体クロマトグラフィーを用いて定量した。高速液体クロマトグラフィーには日本分光工業800シリーズ高速液体クロマトグラフ装置を用いた。糖は μ Bondapak NH₂カラム（8×100mm）を用い、CH₃CN/H₂O（75/25）系を溶媒とし、2.0ml/minの溶出速度で分離した。また、糖の検出には示差屈折計（日本分光工業830-RI型）を用いた。

3) ビタミンC

ビタミンCはヒドラジン比色法²⁾を用いて定量した。すなわち、この方法で試料の総ビタミンCと酸化型ビタミンCを定量し、両者の差から還元型ビタミンC量を算出した。しかし、ヒドラジン比色法は試料中に共存する還元性物質などの影響を受けやすいので、一部の試料について、東野らが開発した差スペクトル法³⁾を用いて還元型ビタミンCを定量し、測定値の比較を行った。

4) ポリフェノール

全ポリフェノールの定量は Folin-Denis 比色法の米山らの改良法⁴⁾を用いた。また、ポリフェノール成分はペーパークロマトグラフィーにより分離した。

ペーパークロマトグラフィーには20×20cmの東洋汙紙No50を用い、溶媒として1次元に2%酢酸、2次元にブタノール・酢酸・水（4：1：2.2）を用い、室温で上昇展開した。スポットは紫外線下のけい光の観察およびフェリシアンカリ・塩化第二鉄混液とバニリン・塩酸試薬による発色で検出した。

実験結果および考察

1. 貯蔵中の果汁の pH の変化

原果汁および濃縮果汁いずれも、その pH は3.45付近にあった。図1に貯蔵中における果汁の pH の変動を示す。原果汁では貯蔵中の pH の変化が少なかったが、濃縮果汁の pH は貯蔵中にやや上昇し、室温貯蔵では明らかに pH の上昇が認められた。これは貯蔵中における濃縮果汁の成分の変化を示唆していると思われるが、その要因は明らかでない。

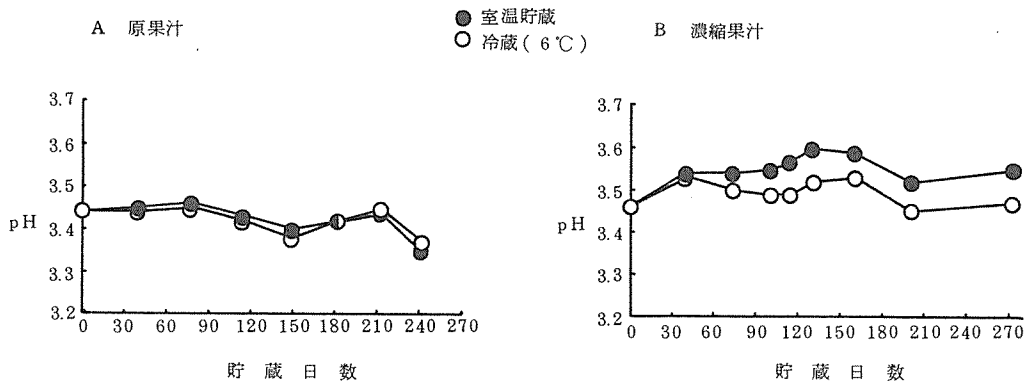


図1 貯蔵中の pH の変化

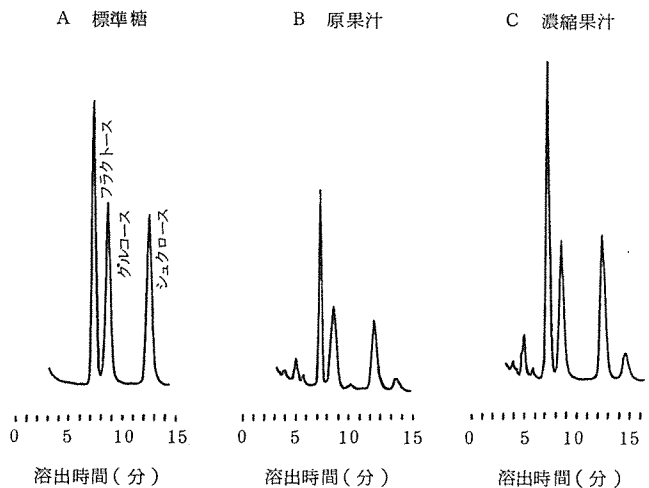


図2 果汁の遊離糖の高速液体クロマトグラム

2. 果汁の遊離糖の含量および貯蔵中の遊離糖の変化

図2に示すように、遊離糖のクロマトグラムでは、原果汁および濃縮果汁ともに7~8個の糖のピークが検出された。そのうち主な糖はグルコース、フラクトースおよびシュクロースと同定された。その他の小さいピークは同定できなかったが、いずれも貯蔵中に大きな変化が認められなかった。本報では詳しく定量しなかった。主な遊離糖の含量は、原果汁ではグルコース1.05%、フラクトース1.44%、シュクロース0.73%であり、還元糖のグルコースやフラクトースが非還元糖のシュクロースに比べて多く含まれているが、刺梨果汁の遊離糖含量は極めて低いように思われる。濃縮果汁ではグルコース11.50%、フラクトース13.80%、シュクロース4.05%であった。

つぎに貯蔵中における主な遊離糖の変化を図3に示す。原果汁の場合は、貯蔵中シュクロースが減少し、それとともにグルコースおよびフラクトースが増大し、特に室温貯蔵ではその変化が大きかった。これに対して、濃縮果汁の場合は、室温貯蔵においてシュクロースがやや減少し、グルコースとフラクトースが増加したが、原果汁の場合のように顕著な変化は認められなかった。また、定量した3種の遊離糖の総量はあまり変化しないことから、本果汁は低pHにおいて、貯蔵中シュクロースがグルコースとフラクトースに転化することが示唆された。原果汁および濃縮果汁ともに室温貯蔵において転化による還元糖量の増加が著しく、これは果汁の非酵素的褐変の要因の一つと考えられる。

3. 果汁のビタミンC含量および貯蔵中のビタミンCの変化

原料果汁は製造後8~10月経過していたため、実験開始時にはすでに褐変していた。このときの測定値は、原果汁の総ビタミンCが1,371mg/100ml、還元型ビタミンCが1,287mg/100mlであり、いずれも果実類や野菜類のビタミンC含量に比べて極めて高い値を示した。また、濃縮果汁のビタミンC含量も、総ビタミンCが7,352mg/100ml、還元型ビタミンCが7,073mg/100mlであり、極めて高かった。しかし、ヒドラジン比色法は共存物質の影響により、高い測定値に

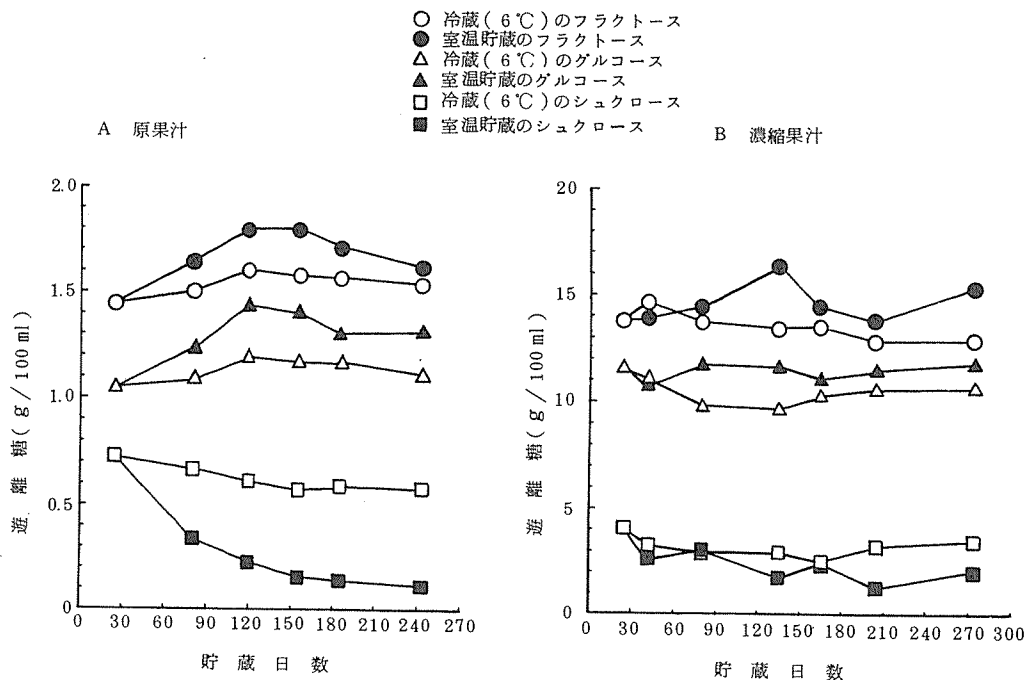


図3 貯蔵中の遊離糖の変化

なりやすいため、この方法による還元型ビタミンCの測定値とアスコルビン酸酸化酵素を利用した差スペクトル法による還元型ビタミンCの測定値とを比較したものを表1に示す。これは表2とは別の原果汁および濃縮果汁について測定したものであるが、両方法による測定値はほぼ類似していたので、以下の実験ではヒドラジン比色法を用いて貯蔵中の果汁のビタミンC含量の変化を追跡した。

表1 ヒドラジン比色法と差スペクトル法による還元型アスコルビン酸の測定値 (mg/100ml)

試料	ヒドラジン法	差スペクトル法
原果汁	813	849
濃縮果汁A	7,918	8,223
濃縮果汁B	4,418	5,527

表2 貯蔵中のビタミンCの変化

A. 原果汁					
貯蔵条件	貯蔵日数	総ビタミンC		還元型ビタミンC	
		mg/100ml	残存率(%)	mg/100ml	残存率(%)
冷蔵 (6℃)	5	1,317	100	1,287	100
	33	1,279	93	1,211	94
	59	1,253	91	1,175	91
	130	1,170	85	1,055	82
	152	1,101	80	963	75
	189	1,024	75	902	70
	244	1,003	73	910	71
室温	5	1,371	100	1,287	100
	33	1,086	79	1,037	81
	59	856	62	808	63
	130	509	37	444	34
	152	338	25	290	23
	189	246	18	184	14
	244	162	12	112	9
B. 濃縮果汁					
貯蔵条件	貯蔵日数	総ビタミンC		還元型ビタミンC	
		mg/100ml	残存率(%)	mg/100ml	残存率(%)
冷蔵 (6℃)	5	7,352	100	7,073	100
	43	7,186	98	6,998	99
	75	6,083	83	5,916	84
	127	6,167	84	5,677	80
	165	5,666	77	5,472	77
	203	5,374	73	5,249	74
	277	5,107	69	4,899	69
室温	5	7,352	100	7,073	100
	43	5,883	80	5,705	81
	75	4,228	58	4,015	57
	127	2,515	34	2,326	33
	165	1,702	23	1,613	23
	203	1,383	19	1,300	18
	277	816	11	711	10

実験開始日 (1988. 5. 20) を貯蔵日数 0 日とし、貯蔵 5 日目を残存率100%とした。

その結果は表 2 に示す通りであり、当然のことながら、貯蔵日数とともにビタミン C 含量は減少した。特に室温貯蔵では急激なビタミン C の減少が認められ、原果汁および濃縮果汁ともに 8～9 月貯蔵後の残存率は、総ビタミン C および還元型ビタミン C いずれも約 10% であった。これに対して、冷蔵では 8～9 月貯蔵後ももとのビタミン C 含量の 70% 近くを保持しており、刺梨の果汁および濃縮果汁は低温貯蔵により高含量のビタミン C を含む健康食品として、年間を通して利用できると考えられる。残念ながら今回の試料は製造後 8～10 月を経過し、すでに褐変していたため、ビタミン C 含量と果汁の褐変との関係は追究できなかった。しかし、本実験の貯蔵において、室温貯蔵ではビタミン C 含量の急激な低下とともに、肉眼的に褐変も著しくなり、かなりの沈澱の生成が認められた。また、総ビタミン C および還元型ビタミン C が並行して減少することから、ビタミン C は共存物質との反応などにより還元性を失い、化学的に変化したと考えられる。

4. 果汁のポリフェノール

果汁のポリフェノール含量を Folin・Denis 法の米山らの改良法⁴⁾を用いて測定した。刺梨果汁はビタミン C 含量が極めて高いため、桑原らの方法⁵⁾に従ってビタミン C 含量による補正を行った。それにもかかわらず、原果汁で 2.0%、濃縮果汁で 17.2% という高い測定値が得られた。測定は 5～6 月貯蔵後の試料を用いて行ったが、もとの試料はすでに褐変していたため、室温貯蔵および冷蔵ともに貯蔵中におけるポリフェノール量の著しい変化は認められなかった。

さらに原果汁および濃縮果汁について、ポリフェノール化合物の検出のため二次元のペーパークロマトグラフィーを試みた。その結果約 6 個のスポットが検出され、そのうちの 2 個のスポットは没食子酸と D-カテキン(一つのスポットとして検出された)、および L-エピカテキンに相当していたが、クロロゲン酸に相当するスポットは検出されなかった。以上のように、刺梨果汁は酵素的褐変の基質であるポリフェノール類を多量に含むと思われるが、その含量と化合物の同定は新鮮な果汁を用いて検討する必要がある。また、貯蔵中におけるポリフェノールの変化についてもさらに詳細な実験が必要であろう。

最初に述べたように、今回実験に使用した刺梨果汁は製造 8～10 月後のものであり、すでに褐変していたため、貯蔵中の成分の変化を追跡するには必ずしも適当な試料ではなかった。しかし、原果汁および濃縮果汁ともにビタミン C 含量が極めて高く、冷蔵 7～8 月貯蔵後もその約 70% を保持していることが明らかになった。一方、果汁はポリフェノール含量が高く、褐変しやすいと考えられ、入手した試料は製造後褐変がかなり進行していた。従って、今後新鮮な果汁を用いて、再びビタミン C 量とポリフェノール量を測定し、さらに貯蔵中における果汁の褐変とその原因を明らかにしたい。それによって刺梨果汁の健康食品としての評価が高まることを期待している。

要 約

刺梨果汁の pH、遊離糖、ビタミン C およびポリフェノールの含量および貯蔵中におけるそれらの成分の変化を調べた。

1) 果汁の pH は 3.45 付近にあり、貯蔵中の変化は少なかったが、濃縮果汁の室温貯蔵ではやや pH の上昇が認められた。

2) 果汁の遊離糖の大部分はグルコース、フラクトースおよびシュクロースであり、還元糖がシュクロースに比べて多量含まれていた。濃縮果汁では貯蔵中遊離糖量の変化が少なかった

が、原果汁では貯蔵中シュクロースからグルコースとフラクトースへの転化が認められ、その変化は室温貯蔵において顕著であった。

3) 果汁のビタミンC含量は極めて高く、総ビタミンC量は原果汁で約1,400mg/100ml、濃縮果汁で約7,400mg/100mlあった。原果汁および濃縮果汁ともに貯蔵中ビタミンC量が減少したが、低温貯蔵では8～9月後ももとのビタミンCの約70%を保持していた。

4) 果汁はポリフェノール含量が高く、汲食子酸やカテキン類など数種のポリフェノールを含んでいた。

文 献

1. 貴州農学院 (1986). 貴州農学院学報「刺梨專輯」.
2. 日本食品工業学会食品分析法編集委員会 (1982). 食品分析法. 光琳. 東京. 466.
3. 東野哲三・藤田修二 (1983). 差スペクトル法による総ビタミンCの定量とその果汁試料への適用. 日食工誌, 30, 414.
4. 米山智恵子・櫛田忠衛 (1980). 甲州種白ワインのフェノール性化合物の組成. 日食工誌, 27, 624.
5. 桑原秀明・高波修一・小栗 勇・吉田 勤・中島富衛 (1985). 果汁中ポリフェノール定量におけるアスコルビン酸の影響. 長野県食品工業試験場研究報告, 13, 51.